

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-180625

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月13日

B 01 D 69/10  
 // B 01 D 71/52  
 B 32 B 5/18

7824-4D  
 7824-4D  
 7016-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 多孔性高分子膜

⑯ 特 願 昭64-551

⑰ 出 願 昭64(1989)1月6日

⑱ 発 明 者 松 本 安 世 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株  
 式会社大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 伊 藤 稔

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多孔性高分子膜

## 2. 特許請求の範囲

(1) 微孔性の多孔層(A)と直孔型の孔を有する多孔層(B)とが、連続または積層構造で存在することを特徴とする多孔性高分子膜。

(2) 前記直孔型の孔を有する多孔層(B)の厚みが10 $\mu$ m以下である、請求項(1)記載の多孔性高分子膜。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、精密濾過膜や限外濾過膜等として利用しうる新規な多孔性高分子膜に関する。

(従来の技術及び課題)

従来、分離膜等に使用する微孔性の多孔膜は、機械的に高分子膜(フィルム)又は繊維状物を(不完全)延伸する技術、化学的に高分子の溶解度差を利用する技術、また、溶媒可溶の固体微粒子を混入後、溶出する技術、焼結により多孔膜とす

る技術、気泡入り高分子シートの圧潰による技術など従来公知の多孔化手段により製造されている。

その多孔形態も三次元網目状、独立気泡型、連通型など不規則な有孔を有するもの、また、連続的に孔径が変わるなど種々様々にわたっている。そして、その多孔膜中の見掛けの孔径も不均一であって、対象とする被分離物の精製または除去の分離効率に限界がある。

機械的に(不完全)延伸したフィルムとして四弗化エチレン樹脂が知られているが、この膜は延伸により見掛けの孔径を制御しているため分離効率に限界がある。

また、化学的に処理された膜としてセルロースエステル、ポリアミド、ポリスルホン等があり、これらの樹脂を良溶媒に溶かした後、貧溶媒と接触させ多孔質膜を得る溶解度差を利用するものがあるが、この構造は、多孔層の上に緻密層または多孔質スキン層を有している。この膜の孔径制御は、溶媒の種類、濃度、温度等を制御ことによるもので、見掛けの孔径も不均一で、分離効率に限

界がある。

近年、緻密な高分子フィルムにイオンを照射した後、損傷部分を化学的にエッチングすることにより多孔膜が得られることが明らかになっている。このような例として、特公昭52-3987号公報、特開昭59-117546号公報等に記載の技術が知られている。

このようにして得られる分離膜は、均一な孔径が得られ、分離効率が良い。

しかし、このような膜には、イオンが貫通するためのフィルムの厚さが必要であり、工業用として市販されているイオン加速器を利用する場合、イオンのエネルギーはたかだか10MeV以下であり、膜厚に限界があり、かつ利用できるイオン種、高分子に限りがある。また、分離膜として利用する場合、強度を保持するために、最低限厚みが10 $\mu$ m以上必要であり、このようなフィルムを化学的にエッチングする場合には、多大な時間を要する。さらに、このようにして得られる分離膜は、孔径がフィルム方向に均一であり、且つ孔の長さ

が長いと分離に要する時間も長くなる。即ち、分離に要する処理時間が長くなる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、従来法により製造された三次元網目状など微孔性多孔膜とイオン照射により製造された直孔型多孔膜とを組合せることに着目し、予期せずして本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は：

予め作成した微孔性の多孔膜にイオン照射した後、化学的にエッチングすることにより得られる直孔型の孔を有する多孔層(B)と三次元網目状など微孔性多孔層(A)とが連続または積層構造で存在することを特徴とする、高効率分離能を有する多孔性高分子膜である。

本発明の多孔性高分子膜は、①緻密層(B)及び微孔性の多孔層(A)が連続して形成されている多孔性高分子膜あるいは、②緻密層(B)を微孔性の多孔層(A)に積層した多孔膜を出発膜とし、イオンを照射して緻密層に照射損傷を形成した後、化学的にエッチングすることにより製造される。

本発明の多孔性高分子膜の製造に用いる多孔膜は、従来公知の方法により容易に製造される。

例えば、①積層型の多孔膜の場合、高分子膜(フィルム)を機械的に(不完全)延伸したり、また化学的に高分子の溶媒への溶解度差を利用する等の公知の微孔化方法により微孔性の多孔膜を形成する。次に、この多孔膜に、高分子を溶解した溶液を塗布したり、高分子膜(フィルム)をラミネートすることにより、微孔性の多孔層と緻密層とを積層して多孔膜が得られる。

②また、連続型の多孔膜の場合、化学的に高分子への溶解度差を利用する等の方法により、多孔質層と緻密層とを連続的に形成して得られる。このような、多孔膜にイオン加速器や核分裂片等の高エネルギーのイオンを照射することにより、緻密層に照射損傷を与える。次に、化学的にエッチングすることにより緻密層に孔径の均一な直孔型の孔を有し、その下層に微孔性の多孔層を有する本発明の多孔性高分子膜が得られる。

この発明に用いる高分子膜としては、照射損傷

と化学的エッチング処理が適用されうる種々の高分子膜(フィルム)が挙げられ、具体的にはポリカーボネート、ポリエステル、硝酸セルロース、酢酸セルロース、ポリ弗化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル等の高分子膜(フィルム)が挙げられる。

本発明の多孔性高分子膜の製造に使用される微孔性の多孔膜としては、機械的に高分子膜(フィルム)又は繊維状物を(不完全)延伸する技術、化学的に高分子の溶解度差を利用する技術、また、溶媒可溶の固体微粒子を混入後、溶出する技術、焼結により多孔膜とする技術、気泡入り高分子シートを押潰による技術など従来公知の多孔化手段により製造されるものが適用される。

本発明に用いられる高エネルギーイオン(粒子)としては、高分子膜(フィルム)を貫通して所望の照射損傷を形成しうる公知の種々の荷電、非同電粒子を意味し、具体的には、核分裂性物質の核分裂によって得られる核分裂片、放射性同位元素の崩壊によって得られる $\alpha$ 粒子及び加速器に

よって得られる加速イオン等が挙げられるが、この加速器による加速イオンを用いるのが工業上簡便である。そのエネルギー域としては、1 MeV以上が適当である。

本発明に用いる化学的エッチング処理には、一般に、化学処理エッチング剤に高分子膜(フィルム)を所定時間浸漬させて行う、いわゆる湿式エッチング処理が好適に適用できる。

使用する化学的エッチング剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ溶液やクロム過酸、過マンガン酸カリ、過塩素酸ナトリウム等の酸化剤や、硝酸、硫酸、弗化水素酸等の酸性溶液が挙げられる。

本発明の多孔性高分子膜は、孔径の均一な直孔型の多孔層(B)を有していて分離効率が大きいと共に、微孔性多孔層(A)にそれに対する支持体的役割を果たさせているので、分子篩、水精製用など精密濾過膜、限外濾過膜のような分離膜として極めて有用である。

(作用)

第5図は、イオン照射、エッチング処理により得られた従来例の多孔性高分子膜の断面を示す略図である。

以上の各図面を対比して明らかなように、第1~2図に示される本発明の多孔性高分子膜は、第3~5図に示される従来例の多孔膜とは全く異なっており、直孔型の多孔層(B)と微孔性の多孔層(A)とを複合化したものであり、優れた分離機能を発揮しうるものである。

本発明を下記の実施例により説明するが、これは本発明の範囲を制限するものでない。

#### 実施例

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)をポリ(N-ビニルピロリドン)に溶解し、40重量%とした後、ガラス板上に塗布し、水中に浸漬して、厚さ1 $\mu$ mの多孔性分離膜を得た。

この膜のガラス板と接して方は多孔質層、また、最初に水と接した方は緻密な層が形成されている。このとき形成される緻密層は1 $\mu$ m以下である。

このようにして作成した分離膜にイオン加速器

本発明の多孔性高分子膜は、従来法により製造された三次元網目状などの微孔性の多孔分離膜と、イオン照射により製造された直孔型の多孔分離膜の両者の欠点を補完するものである。すなわち、分離膜の機械的強度を三次元網目状などの微孔性の多孔層(A)に持たせ、高効率分離をイオン照射の直孔型多孔層(B)に持たせることを目的としている。

一般のイオン照射による多孔性膜に比して、本発明の膜では、イオン照射多孔層(B)を10 $\mu$ m以下と極めて薄くすることができ、エッチングに要する時間が短縮でき、且つ被分離物を分離・除去する処理速度が早くなるという、従来の多孔性高分子膜に見られない特徴を有している。

本発明の多孔性高分子膜を添付の図面によって説明する：

第1~2図は、夫々連続一体化、積層化の本発明の多孔性高分子膜の断面を示す略図である。

第3~4図は、従来例の多孔性高分子膜の断面を示す略図である。

にて $H_2^+$ イオンを緻密層側から照射した。照射条件は、加速電圧1.0MV、照射量 $1 \times 10^5$ /cm<sup>2</sup>である。

得られた膜を、飽和過マンガン酸カリ水溶液で80℃の条件下で10時間エッチングすることにより、緻密層に均一な0.1 $\mu$ mの孔径を有する直孔型の孔が得られ、三次元網目状などの微孔性多孔層と直孔層との多孔性高分子分離膜が得られた。

(発明の効果)

本発明の多孔性高分子膜は、孔径が均一な直孔型多孔層を有しているので分離効率が大きく、且つ三次元網目状などの微孔性多孔層が支持・補強体としての役割を果たし、強度的にも優れた多孔膜を与える。

また、直孔型多孔層となる緻密層が1 $\mu$ m以下と極めて薄層とすることができ、加速電圧1.0MVでも $H_2^+$ イオンがこの層を貫通することができ、従ってエッチング時間も短くてすむ効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、緻密層を有する、見掛けの孔径が連続して変化した一体型の多孔膜(第3図)の緻密

層にイオン照射後、エッチング処理により得られた、直孔型多孔層を有する多孔性高分子膜(本発明)の断面を示す略図である。

第2図は、従来の微孔性多孔層のみの高分子膜(第4図)に緻密層を積層した後、イオン照射、エッチング処理して得られた、直孔型多孔層を有する多孔性高分子膜(本発明)の断面を示す略図である。

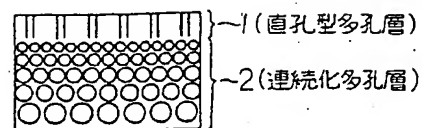
第3図は、緻密層を有する、見掛け孔径が連続して変化した一体型の多孔性高分子膜(従来例)の断面を示す略図である。

第4図は、微孔性の多孔層のみの高分子膜(従来例)の断面を示す略図である。

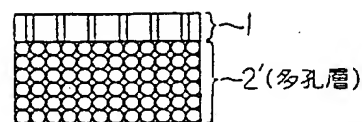
第5図は、イオン照射後、エッチング処理により得られた、直孔型の多孔膜(従来例)の断面を示す略図である。

- 1: 直孔型多孔層
- 2: 連続化多孔層
- 2': 多孔層
- 3: 緻密層

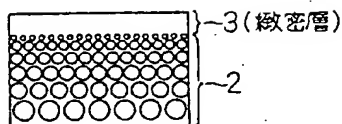
第1図



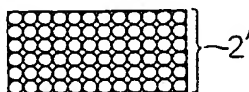
第2図



第3図



第4図



第5図

